

PRODUCTION OF ZEOLITE

Patent Number: JP61270211
Publication date: 1986-11-29
Inventor(s): MIYANOHARA ISAO; others: 02
Applicant(s): TOYO SODA MFG CO LTD
Requested Patent: JP61270211
Application Number: JP19860089994 19860421
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B33/28; C11D3/12
EC Classification:
Equivalents: JP1708883C, JP2042767B

Abstract

PURPOSE: To obtain zeolite useful as a builder for detergent, having high Ca ion exchange velocity and large exchange capacity, and improved dispersion ability, by feeding a specific aqueous solution of sodium silicate and an aqueous solution of sodium aluminate in a fixed order to a reactor, and crystallizing the reaction product.

CONSTITUTION: (A) A sodium silicate solution obtained by dissolving a silica source such as silica sand, etc. in an aqueous solution of NaOH to give directly 5-20wt% SiO₂ concentration and (B) an aqueous solution of sodium aluminate having 7-20wt% Al₂O₃ concentration are added to a reactor in such a way that firstly the whole amount of the aqueous solution B or 5-30wt% based on the whole amount of the aqueous solution B are previously added to the reactor, and the aqueous solution A or the aqueous solution A and the residual aqueous solution B are simultaneously added to the reactor within 10min while stirring the previously added solution, they are blended and stirred at a molar ratio of SiO₂/Al₂O₃ of 1.8-2.2 in the solution at 40-70 deg C, the solution is kept at this temperature for 0.5-2hr, subjected to gelatinization reaction, and crystallized at >75 deg C, to give zeolite having 1.5μm particle size distribution.

Data supplied from the esp@cenel database - 12

⑪ 公開特許公報 (A)

昭61-270211

⑫ Int.Cl.⁴
C 01 B 33/28
C 11 D 3/12識別記号
厅内整理番号
B-6750-4G
7144-4H

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月29日

審査請求 有 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ゼオライトの製造方法

⑮ 特 願 昭61-89994
 ⑯ 出 願 昭53(1978)5月10日
 ⑰ 特 願 昭53-54466の分割

⑮ 発明者 宮之原 熊 新南陽市大字富田4560番地 東洋曹達工業株式会社内
 ⑯ 発明者 宮崎 弘 新南陽市大字富田4560番地 東洋曹達工業株式会社内
 ⑰ 発明者 橋本 真一 新南陽市大字富田4560番地 東洋曹達工業株式会社内
 ⑯ 出願人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明 詳 書

1 発明の名称

ゼオライトの製造方法

仕込み、これらを40～70℃の温度で混合攪拌し、その際反応液中の $\text{SiO}_4/\text{Al}_2\text{O}_5$ モル比を1.8～2.2とし前記温度で0.5～2時間保持し、次いで7.5℃以上の温度で結晶化させることを特徴とするゼオライトの製造方法。

2 特許請求の範囲

(1) アルミニウムソーダ水溶液及びケイ酸ソーダ水溶液を混合して結晶化させることにより洗剤のビルダーとして適当であるゼオライトを製造するに際し、シリカ源をカセイソーダに溶解して直接 SiO_4 濃度5～20 wt%として得られたケイ酸ソーダ水溶液と Al_2O_5 濃度7～20 wt%のアルミニウムソーダ水溶液とを用いて、アルミニウムソーダ水溶液の全量又は全量の5 wt%以上の量を前もって反応槽に仕込み、攪拌しながら、前もってアルミニウムソーダ水溶液を全量仕込んだ場合は、その中にケイ酸ソーダ水溶液を、その仕込量が全量でない場合は、ケイ酸ソーダ水溶液および残余のアルミニウムソーダ水溶液を同時に、10分以内に

3 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムソーダ水溶液およびケイ酸ソーダ水溶液を反応させることによる洗剤のビルダーとして適当なゼオライトの製法に関する。さらに詳しくは、硬水中でのカルシウムイオン交換速度およびイオン交換容量が大きく、かつ分離性能の優れたビルダー用ゼオライトの製法に関する。

ゼオライトは各種のタイプがあり、それ自体に微細な孔を持ち、その細孔に適合する分子径を持つ他物質を蓄めて効果的に吸着する能力を持っている。またゼオライトを構成するアルカリ金属は、他の1価または2価イオンと容易に置換する性質を持っており、また触媒としてもすぐれた機能を有している。

したがって、これらの特性を応用し、乾燥、触媒、分離精製、イオン交換など多くの用途が開発され工業的に利用されている。

ゼオライトのイオン交換作用は古くからその特性が知られており、硬水の軟化剤として使用されてきた。最近、合成洗剤による環境への悪影響が社会問題となり、特に洗剤中のある鹽のビルダーが河川や海洋における富栄養化をもたらす1因と考えられることから、これに代る成分としてゼオライトを用いることが検討されている。

ゼオライトを洗剤のビルダーとして用いる場合、その具備すべき特性として

① これを用いた洗剤で洗濯後、布などに付着残留せず、洗濯後の廻水によって河川や海洋の汚濁などの環境汚染を起きないことが必要であり、このためには粗大粒子ならびに微細粒子が少なく適当な粒度分布（概ね1～5μ）を有することが必須である。ゼオライトは水に不溶性であるため5μより大きい粗大粒子が多いと、該粒子は布に付着残留する恐れがあるため洗剤として

せてゼオライトを得る方法において、以下に述べる様に、原料として用いるケイ酸ソーダ水溶液およびアルミニウムソーダ水溶液を規定された濃度範囲とし、その前者は特定の方法でえたものを使用し、かつ両原料を特定の順序で仕込んで反応を行うことを特徴とするものである。

本発明をさらに詳しく説明する。洗剤のビルダーとして適当なゼオライトは一般式



で表わされる通称△型ゼオライトである。

本発明では原料として用いるケイ酸ソーダ水溶液の組成をSiO₂濃度として20wt%以下、好ましくは5～20wt%、更に好ましくは10～16wt%の範囲に調整することが必須である。ケイ酸ソーダ水溶液中のSiO₂濃度が20wt%より大であると、生成したゼオライトは凝聚しやすく、粗大粒子となり、分散性能に劣るなど、洗剤のビルダーとして保持すべき前記した条件を満たすものとならない。

又、本発明に用いるケイ酸ソーダ水溶液は、ケイ

テ不適当であり、また1μより小さい微粒子が多いと、該微粒子は沈降除去が難しいため水質汚濁の一因として新たに環境上の問題を生ずる恐れがある。

② 硬水中でのカルシウムイオン交換速度およびイオン交換容量が大きく、かつ水への分散性能が良好である。

③ 他の洗剤成分と良く調和し洗剤としての商品特性を損なわない。

などである。従って、この様な条件、特に1～5μの範囲の粒度分布を持つゼオライトを容易に調達することとは重要な課題である。

本発明者等は、洗剤のビルダーとして用いるゼオライトの製造法について検討を重ねた結果、ある条件下において製造したゼオライトは、前記した条件を十分に満足し得ることを見出し、本発明を完成した。

本発明はアルミニウムソーダ水溶液およびケイ酸ソーダ水溶液を原料とし、これを混合して、ゲルの生成反応を起させ、次いで昇温により結晶化さ

せるなどのシリカ源をカセイソーダ水溶液で溶解して直接SiO₂濃度5～20wt%としてえられたケイ酸ソーダ水溶液を用いなければならない。たとえば、市販の高濃度ケイ酸ソーダを前記した濃度範囲に希釈して使用すると、カルシウム交換能が充分大きく、かつ、主として粒度分布が1～5μからなるゼオライトを得ることができない。

SiO₂として5wt%より少ない希薄ケイ酸ソーダ水溶液を用いることは、経済的に不利となるので好ましくない。

一方の原料であるアルミニウムソーダ水溶液の組成は、Al₂O₃濃度として、7wt%から20wt%以下特に15wt%までの範囲でなければならない。

濃度調整したアルミニウムソーダ水溶液およびケイ酸ソーダ水溶液は40～70℃、好ましくは50～70℃に予熱しこれらを反応槽に仕込んで混合し、ゲル化反応に供する。混合物は攪拌しながら混合開始時から0.5～2時間、好ましくは0.5～1.5時間上記の温度を保持する。この温度範囲外でゲル化反応を行うと生成ゼオライトはそ

の粒子径が粗大あるいは微細に偏ると共に粒子分布が広くなり、かつイオン交換速度およびイオン交換容量が小さくなるなど洗剤のビルダーとしては不適当となるので好ましくない。ついでグル化した混合物は昇温し結晶化させる。この反応液中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 1.8 ～ 2.2 に調整することが好ましい。

アルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の混合方法は、アルミニウムソーダ水溶液の全量又はその一部好ましくは全量の 5 ～ 30 wt% の量を前もって反応槽に仕込みねばならず、攪拌しながら、その中にケイ酸ソーダ水溶液および分離した場合の残余のアルミニウムソーダ水溶液を同時に仕込む。そのようにしなければ、カルシウムイオン交換能が充分に大きく、かつ主として粒度分布 1 ～ 5 μ のものからなるゼオライトをうることができないからである。これらの仕込は、10 分以内に終えねばならない。仕込時間が 10 分を超えると生成したゼオライトは粒度分布の巾が広がり 5 μ 以上の粗大粒子が著しく増加し、かつ、カルシ

溶液はケイ砂をカセイソーダ水溶液で溶解し SiO_2 濃度 1.2 wt%， Na_2O 3.9 wt% に調整した。

このアルミニウムソーダ水溶液 1.0 l を 60 °C に予熱し 30 l の容量の反応器にその量の約 1.0 wt% の量を仕込み攪拌しながら、残りのアルミニウムソーダ水溶液と 60 °C に予熱したケイ酸ソーダ水溶液 1.0 l を同時に、5 分間かけて仕込んだ。仕込混合開始時から 1 時間、60 °C に保ち、その後昇温しながら 50 分後に 80 °C とした。さらに 80 °C で 8 時間保持し、結晶化を完了させた。生成したスラリーからブナーロートを用いてゼオライトを分離し、十分に水洗し過剰のアルカリ分を除去した後乾燥し製品とした。得られたゼオライトの約 100 μ を塩化アンモニウム水溶液ディシケータに入れ真空下で一夜放置し所定の結晶水 (4.5 水塩) を持つように調湿した。この調湿したゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1 および表-2 に示した。

粒度分布の測定はパーティクルサイメアナライザー (日立製作所製) を用いた。

ウミイオン交換速度および交換容量が小さくなる。結晶化が完了したゼオライトのスラリーは過剰のアルカリを含んでるので水で十分に洗浄し、これを除去する。水で 1 ～ 2 回洗浄し大部分のアルカリを除去した後、硫酸あるいは炭酸ガスを用いて残存している過剰のアルカリを中和することもできる。過剰のアルカリを除去して得たゼオライトは乾燥し製品とする。

本発明法により製造したゼオライトは、硬水中のカルシウムイオンと迅速にイオン交換し、しかもイオン交換容量が大きく、かつ分散性能が優れている。さらにこれは粒度分布の巾が狭く 5 μ より大のおよび 1 μ より小の粒子が少ないため洗剤のビルダーとして満足するものである。

次に実施例により本発明を説明する。

実施例 1

市販のアルミニウムソーダ水溶液を水で希釈しカセイソーダ水溶液を加えて Al_2O_3 濃度 1.0 ～ 1.5 wt%， Na_2O 濃度 1.2 ～ 1.6 wt% に調整した。ケイ酸ソーダ水

カルシウムイオン交換量の測定は 1.0 μ モルの塩化カルシウムを正確に秤量し、25 °C の蒸留水に溶解して 1.2 とし、25 °C に保温した。この塩化カルシウム水溶液 1.0 l をマグネットィックスターで攪拌しながらこの中に調湿したゼオライト (4.5 水塩) 3.6 5 g を投入し、2 分後、4 分後、6 分後、15 分後に各々 1.0 ml づつ採取し、これらをすばやくグラスフィルター (G-5) で汎過し、汎液中の残存カルシウムの濃度を原子吸光分析により求めた。

実施例 2

市販のアルミニウムソーダ水溶液を水で希釈し、カセイソーダ水溶液を加えて Al_2O_3 濃度 1.5 wt%， Na_2O 1.8 wt% に調整した。ケイ酸ソーダ水溶液はケイ砂をカセイソーダ水溶液で溶解し SiO_2 濃度 1.0 wt%， Na_2O 3.1 wt% に調整した。このアルミニウムソーダ水溶液 4.8 l とケイ酸ソーダ水溶液 1.2 l を用い実施例 1 におけると同じ操作でゼオライトを製造した。このゼオライトの粒度分布お

およびカルシウムイオン交換量を測定し、その結果を表-1および表-2に示した。

実施例3

市販のアルミニン酸ソーダ水溶液を水で希釈し、カセイソーダ水溶液を加えて Al_2O_3 濃度 7 wt%、 Na_2O 濃度 9.5 wt% に調整した。ケイ酸ソーダ水溶液はケイ砂をカセイソーダ水溶液で溶解し、 SiO_2 濃度 1.6 wt%、 Na_2O 5 wt% に調整した。このアルミニン酸ソーダ水溶液 14.6 g とケイ酸ソーダ水溶液 2.5 g を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し、その結果を表-1および表-2に示した。

比較例1

市販のアルミニン酸ソーダ水溶液を水で希釈し、カセイソーダ水溶液を加えて Al_2O_3 5 wt%、 Na_2O 濃度 8 wt% に調整した。ケイ酸ソーダ水溶液は市販のケイ酸ソーダ水溶液を水で希釈し、 SiO_2 濃

比較例2

市販のアルミニン酸ソーダ水溶液を水で希釈し、カセイソーダ水溶液を加えて Al_2O_3 濃度 6.7 wt%、 Na_2O 濃度 8.2 wt% のアルミニン酸ソーダ水溶液を調整した。ケイ酸ソーダ水溶液は市販のケイ酸ソーダ水溶液を水で希釈し、 SiO_2 濃度 2.4 wt%、 Na_2O 濃度 7.8 wt% に調整した。このアルミニン酸ソーダ水溶液 15.3 g とケイ酸ソーダ水溶液 5 g を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例5

実施例1と同じ組成同じ液量のアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただしアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の子熱温度とこれらの液の混合開始時から昇温開始時までの1時間は混合液の温度を 50 °C に保持した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し、表-1および表-2に示した。

度 2.0 wt%、 Na_2O 濃度 4.5 wt% に調整した。このアルミニン酸ソーダ水溶液 2.04 g とケイ酸ソーダ水溶液 6.0 g を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例4

市販の水酸化アルミニウムをカセイソーダ水溶液で溶解し Al_2O_3 濃度 2.0 wt% Na_2O 濃度 2.5 wt% のアルミニン酸ソーダを調整した。ケイ砂をカセイソーダ水溶液で溶解し、 SiO_2 濃度 2.9 wt%、 Na_2O 3.2 wt% に調整した。このアルミニン酸ソーダ水溶液 5.1 g とケイ酸ソーダ水溶液 1.52 g を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し、その結果を表-1および表-2に示した。

した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し、表-1および表-2に示した。

実施例6

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただしアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の子熱温度とこれらの液の混合開始時から昇温開始時までの1時間は混合液の温度を 50 °C に保持した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し、表-1および表-2に示した。

実施例7

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただしアルミニン酸ソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の子熱温度とこれらの液の混合開始時から昇温開始時までの1時間は混合液の温度を 70 °C に保持

液の予熱温度とこれらの液の混合開始時から昇温開始時までの1時間は混合液の温度を40℃に保持した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例3

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、アルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の予熱温度を80℃にし、これらの液の混合開始時から2.5時間は80℃に保持し結晶化を完了させた。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例4

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い実施例1

におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし両水溶液を同時に投入開始してから昇温開始時までの時間を30分にした。このゼオライトの粒度分布およびイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例10

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液を同時に投入開始してから昇温開始時までの時間を2時間にした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例5

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液を同時に混合開始してから昇温

におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただしアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液の温度を20℃にし、これらの液の混合開始時から昇温開始時までの1時間は混合液の温度を20℃に保持した。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例5

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液を同時に投入開始してから昇温開始時までの時間を1.5時間とした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例9

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例

開始までの時間を3時間にした。このゼオライトの粒度分布を測定し表-1に示した。

比較例6

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液を同時に混合開始してから昇温開始までの時間を1.5分にした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

実施例11

実施例1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液の反応槽への投入時間を10分にした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例7

実施例1と同じ組成。同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液の反応槽への投入時間を20分にした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例8

実施例1と同じ組成。同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用い、実施例1におけると同じ操作でゼオライトを製造した。ただし、両水溶液の反応槽への投入時間を30分にした。このゼオライトの粒度分布およびカルシウムイオン交換量を測定し表-1および表-2に示した。

比較例9

市販のケイ酸ソーダ水溶液 (SiO₂濃度 2.8.6 wt%)

表-1 粒度分布測定結果 (単位: wt%)

	粒子径分布					
	0~1μ	1~2μ	2~3μ	3~4μ	4~5μ	5μ↑
実施例 1	0.5	4.62	4.35	1.00	—	—
〃 2	1.4	5.64	3.91	5.1	—	—
〃 3	0.6	2.58	4.90	2.15	5.2	—
比較例 1	0.1	4.2	2.59	3.15	2.82	1.01
実施例 4	3.5	6.67	2.75	2.3	—	—
比較例 2	0.4	3.2	1.01	1.49	2.04	4.20
実施例 5	0.2	3.71	4.82	1.41	0.4	—
〃 6	2.3	5.81	5.44	5.2	—	—
〃 7	2.9	3.00	3.01	2.79	2.1	—
比較例 8	0.1	2.08	2.49	2.83	1.46	1.13
〃 9	1.25	2.06	2.94	1.58	1.56	1.5
実施例 8	2.4	5.38	3.82	5.6	—	—
〃 9	0.5	3.86	4.42	1.49	—	—
〃 10	4.8	6.03	5.17	5.2	—	—
比較例 5	1.76	5.76	2.53	1.3	—	—
〃 6	0.5	2.37	3.49	2.12	1.15	3.6
実施例 11	0.4	3.96	4.51	1.49	—	—
比較例 7	0.5	2.65	3.67	1.20	1.48	0.7
〃 8	0.3	1.10	3.38	2.67	1.87	9.3
〃 9	0.5	1.09	3.87	3.01	1.44	5.6

表-2 カルシウムイオン交換量測定結果

	残存カルシウム濃度 (×10 ⁻³ mol/L)			
	測定開始時	2分	4分	8分
実施例 1	1.00	2.3	1.8	1.4
〃 2	1.00	2.5	1.9	1.7
〃 3	1.00	2.5	2.0	1.7
比較例 1	1.00	5.1	2.4	2.0
実施例 4	1.00	2.7	2.1	1.8
比較例 2	1.00	4.6	3.9	3.3
実施例 5	1.00	2.5	1.9	1.4
〃 6	1.00	2.6	2.0	1.7
〃 7	1.00	5.2	2.4	1.9
比較例 3	1.00	5.9	3.1	2.5
〃 4	1.00	4.2	3.5	3.0
実施例 8	1.00	2.4	1.9	1.5
〃 9	1.00	2.4	1.9	1.4
〃 10	1.00	2.7	2.1	1.8
比較例 6	1.00	4.3	3.7	3.1
実施例 11	1.00	2.5	2.0	1.7
比較例 7	1.00	5.0	2.4	2.0
〃 8	1.00	4.1	3.5	2.8
〃 9	1.00	5.1	2.4	2.0

表-2で2分および4分の残存カルシウム濃度は小さいほどカルシウムイオン交換速度が大きいことを意味し、また15分の残存カルシウム量は

小さいほどイオン交換容量が大きいことを意味する。

比較例 6

実施例 1と同じ組成、同じ液量のアルミニウムソーダ水溶液とケイ酸ソーダ水溶液を用いて、両液の混合方法を予め仕込んだケイ酸ソーダ水溶液中にアルミニウムソーダ水溶液の全量を 5 分間かけて仕込んだ以外は、すべて実施例 1と同じ操作でゼオライトを製造した。

このゼオライトの粒度分布及びカルシウムイオン交換量は次のとおりであった。

粒度分布(単位wt%)

0~1μ	1~2μ	2~3μ	3~4μ	4~5μ	5μ↑
0.9	27	120	180	222	37.2

残存カルシウム濃度($\times 10^{-4}$ mol)

測定開始	2分	4分	8分	15分
1.00	4.8	4.0	3.5	3.2